

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015170

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

(21)Application number : 11-183607

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.06.1999

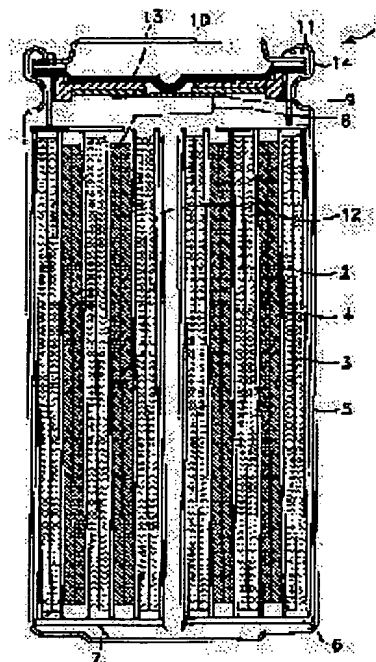
(72)Inventor : YAMAGUCHI AKIRA
KOMARU TOKUO
NAGAMINE MASAYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having superior battery characteristics under low temperature by providing a negative electrode and a positive electrode doping and de-doping lithium ion, and nonaqueous electrolyte and by including fiber carbon in the negative electrode.

SOLUTION: Preferably, the content rate of fibrous carbon in a negative electrode is not less than 0.02 wt.% and less than 5 wt.%, the outer diameter of the fiber carbon is 20 μm or less, the specific surface of the fibrous carbon is 50 m^2/g or less, and the bulk density of the fiber carbon is 0.01 g/cm^3 or more. A positive electrode 2 is formed by applying a positive electrode mix including a positive active material and binder to a metal foil and drying them. The negative electrode 3 is formed by applying a negative electrode mix including a negative active material and binder to a metal foil and drying them. The positive electrode 2 and the negative electrode 3 are wound around via a separator 4 and an insulating plate 6 is inserted in a bottom to be stored in a battery can 5. The negative electrode 3 and the battery can 5 are conducted by a negative electrode lead and the positive electrode 2 and a battery lid 10 are conducted by a positive electrode lead 8. The battery can 5 filled with nonaqueous electrolytic solution is caulked via an insulation seal gasket 11.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15170

(P2001-15170A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード^{*} (参考)

H 0 1 M 10/40
4/02

H 0 1 M 10/40
4/02

Z 5 H 0 1 4
D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-183607

(22) 出願日

平成11年6月29日 (1999.6.29)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山口 晃

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地

1 ソニーエナジーテック内

(72) 発明者 小丸 篤雄

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地

1 ソニーエナジーテック内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

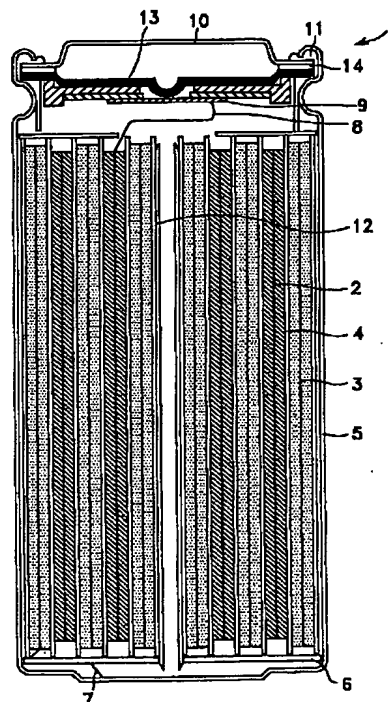
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 低温時における電池特性を改善する。

【解決手段】 負極に繊維状炭素を含有させることにより、低温時におけるリチウムイオンのドーブ及び脱ドーブがスムーズに行われるようになる。そのため、低温時における内部抵抗の値が小さくなり、電池容量の値が大きくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な負極と、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な正極と、非水電解質とを備え、

上記負極に、繊維状炭素を含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記負極における上記繊維状炭素の含有率が、0.02重量%以上5重量%未満であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記繊維状炭素の外径が、 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記繊維状炭素の比表面積が、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記繊維状炭素の嵩密度が、 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と負極と非水電解質とを備える、非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子機器用二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池及び鉛電池等が使用されてきた。しかし、近年の電子技術の進歩に伴い電子機器の小型化及び携帯化が進んでいることから、電子機器用の二次電池を高エネルギー密度化することが要求されるようになってきている。しかしながら、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等では放電電圧が低く、エネルギー密度を十分に高くすることができない。

【0003】そこで、最近、いわゆるリチウムイオン電池が盛んに研究開発されるようになった。リチウムイオン電池の特徴は、放電電圧が高いこと及び自己放電が少ないためにサイクル寿命が大きいことである。リチウムイオン電池は、負極にはリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な炭素材料が使用されており、正極にはリチウム遷移金属複合酸化物が使用されている非水電解液二次電池である。

【0004】このようなリチウムイオン電池においては、まず、充電の際に正極からリチウムイオンが放出された後、上記リチウムイオンが負極の炭素の隙間にインサートし、炭素との化合物をつくる。この現象をドーブという。そして放電の際に負極の化合物中のリチウムがリチウムイオンとなり、負極から放出され、正極において上記 LiM_xO_y に戻る。この現象を脱ドーブという。つまり、リチウムイオン電池においては、リチウムイオンの移動により電気エネルギーが生じていることになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、以上のような非水電解質電池において、電池の初期容量及び内部抵抗等の電池特性を向上させるためには、正極及び非水電解質の特性以外に、負極の特性が重要になる。

【0006】負極には、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質が使用される。例としては、炭素材料、結晶質金属酸化物、非結晶質金属酸化物等が挙げられる。上記炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、活性炭等が使用されている。

【0007】しかしながら、上述した材料を負極に使用して非水電解質電池を作製し、低温時に使用した場合、負極においてリチウムイオンのドーブ及び脱ドーブがスムーズに行われず、十分な電池特性を得ることができなかった。

【0008】本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、低温における電池特性が良好な非水電解質電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な負極と、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な正極と、非水電解質とを備え、上記負極に繊維状炭素を含むことを特徴とする。

【0010】以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池は、低温時における電池特性が良好なものとなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】図1は、本発明の非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。

【0013】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0014】上記正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。

【0015】例えば、リチウムイオン二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_2 （式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上、1.10以下である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとして

は、Co、Ni、Mn、Fe、Al、V、Ti等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。また、正極活物質にはLiを含んだ層間化合物等も好適である。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0016】また、上記正極合剤に使用される結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0017】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0018】リチウムイオン二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブできる材料の例としては、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を挙げることができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0019】上述した炭素材料のほか、リチウムをドーブ及び脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0020】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0021】そして、本発明に係る非水電解質電池では、上述した負極材料と組み合わせて、後述する方法で作製された繊維状炭素を使用して、負極3を作製している。

【0022】負極3に上記繊維状炭素を含ませることにより、低温の際の内部抵抗の値が小さくなり、電池容量の値が大きくなる。

【0023】負極3に使用される繊維状炭素の例としては、繊維状に紡糸された高分子及びピッチ等の前駆体を熱処理することで得られたものと、いわゆる気相成長炭素等が挙げられる。上記気相成長炭素は、ベンゼン等の

有機物の蒸気を約1000℃の基板上に直接流し、炭素結晶を成長させることで得られる。

【0024】まず、熱処理により繊維状炭素を得る方法を説明する。ここで使用される前駆体のうち繊維状に紡糸された高分子の例としては、ポリアクリロニトリル(PAN)、レーヨン、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、前駆体のうちピッチの例としては、タール類、アスファルト等に対し真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留等の蒸留、熱縮重合、抽出、化学重縮合等の操作を行うことにより得られるピッチが挙げられる。上記タール類は、コールタール及びエチレンボトム油及び原油等を高温熱分解することにより得られる。また、木材乾留時に生成するピッチ等も前駆体となる。

【0025】また、上記ピッチの原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3、5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0026】上記ピッチは、約400℃で保持されることによりピッチ内に含まれる芳香環同士が縮合し、多環化して積層配向した状態となる。その後温度を500℃以上にすると、上記ピッチは、固体の炭素前駆体、則ちセミコークスとなる。上述した過程は、液相炭素化過程と呼ばれ、易黒鉛化炭素の生成過程において典型的な過程である。

【0027】上記前駆体に対し不融化及び安定化を施すために、酸、酸素、オゾン等を用いて上記前駆体の表面を酸化する。この際の酸化方法は、上記前駆体の種類によって適宜選択可能である。但し、酸化する際の温度は、上記前駆体の融点以下にする必要がある。上記前駆体は、上述した不融化及び安定化が施されることにより、後述する炭素化の際に融解及び熱分解を起こさなくなる。尚、上述した不融化及び安定化は必要に応じて複数回行ってよい。複数回行うことにより、不融化及び安定化が十分に施される。

【0028】上述したように不融化及び安定化を施した前駆体に対し、窒素等の不活性ガス中において300℃～700℃の熱処理を行うことにより、炭素化を施す。尚、上述した炭素化の過程は、場合によっては省略できる。

【0029】上述したように炭素化された前駆体を不活性ガス中においてか焼することで、繊維状炭素が得られる。か焼の際の条件は、昇温速度が1℃～100℃/分であり、最終到達温度が900℃～1500℃であり、到達温度における保持時間が約0～30時間である。

【0030】次に、気相成長法により繊維状炭素を得る方法を説明する。この場合においては、原料は、気体状となり得る有機物であればよい。例としては、エチレン、プロパン等常温で気体として存在するもの、及び熱分解温度以下の温度で加熱することにより気化できるものが挙げられる。

【0031】上記原料を、高温の基盤上に直接放出する。上述した操作を行うことにより、原料は結晶成長し、繊維状炭素となる。上記基盤の温度は、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましいが、原料の種類により適宜選択される。また、上記基盤の材質は、石英、ニッケル等が好ましいが、原料の種類により適宜選択される。

【0032】尚、上述した結晶成長を促進するために触媒を用いても良い。触媒の例としては、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルの混合物等を微粒子化したものが挙げられる。また、黒鉛化触媒と称される金属及び黒鉛化触媒の酸化物も触媒として利用可能である。上記触媒は、原料の種類により適宜選択される。

【0033】繊維状炭素の外径及び長さ等は、調製条件によって選択することが可能である。繊維状に紡糸された高分子を原料とし、熱処理することにより繊維状炭素を得る場合には、繊維状に成形する際の吹き出しノズルの内径及び吹き出し速度等によって繊維状炭素の外径及び長さを調節することが可能である。気相成長法により繊維状炭素を得る場合には、基盤及び触媒等、結晶成長の核となる部分の大きさを適宜選択することで、外径及び長さを調節することができる。また、原料の供給量を規定することにより、外径及び長さ及び直線性を調節することができる。

【0034】尚、得られた繊維状炭素は、更に不活性ガス気流中において黒鉛化処理しても良い。黒鉛化処理の際の条件は、昇温速度が $1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であり、到達温度が 2000°C 以上、好ましくは 2500°C 以上であり、到達温度における保持時間が約0～30時間である。

【0035】また、得られた繊維状炭素は、電極の厚み及び活物質の粒径等に合わせて粉碎してもよい。粉碎して使用する際には、単繊維となった繊維状炭素も使用可能である。尚、粉碎は炭素化及び焼の前後、黒鉛化前の昇温過程の間のうちいずれで行っても良い。

【0036】上記繊維状炭素の含有量は、好ましくは負極活物質に対して0.02重量%以上5重量%未満の範囲であり、更に好ましくは、0.05重量%以上4重量%以下の範囲である。5重量%以上になると、低温における内部抵抗の値が却って大きくなってしまい、電池容量の値も小さくなってしまふ。また、0.02重量%未満になると、繊維状炭素を含有させた効果が十分に得られない。

【0037】上記繊維状炭素の外径は、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下の範囲である。 $20\mu\text{m}$ より外径が大きくなってしまうと、繊維状炭素を含有させた効果が十分に得られない。

【0038】上記繊維状炭素の比表面積は、好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であり、更に好ましくは $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。 $50\text{m}^2/\text{g}$ より大きくなると、電池の初期容量が低下してしま

う。また、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ より小さくなると、繊維状炭素を含有させた効果が十分に得られない。

【0039】上記繊維状炭素の嵩密度は、好ましくは $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の範囲であり、更に好ましくは $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の範囲である。 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 未満になると、電池の初期容量が低下してしまう。また、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ より大きくなると、繊維状炭素を含有させた効果が十分に得られない。

【0040】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0041】上記電解質としては、従来より電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、等を挙げることができる。

【0042】また、上記非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている公知の非水溶媒を使用することができる。例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル等を挙げることができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。

【0043】このような非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0044】正極2は、上述したように正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。

【0045】負極3は、上述したように負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。

【0046】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0047】次に、電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、巻層体を収納する。上記電池缶5に用いる材質としては、鉄、ニッケル、ステンレス、アルミ、チタン等が挙げられる。電池作動上において、上述した材質により作製された電池缶が、非水電解液中で電気化学的な腐食

をおこす場合は、メッキ等を施すことにより使用可能となる。

【0048】次に、負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。上記電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0049】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、上述したように電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0050】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0051】尚、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0052】上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0053】尚、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、ポリフッ化ビニリデン及びポリアクリルニトリル等の高分子化合物に非水溶媒を含む、いわゆるポリマーゲル電解質を使用した場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0054】

【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例について説明する。

【0055】実施例1

まず、負極に使用される黒鉛粉末を作製した。

【0056】石炭系コークス100重量部に、結着剤であるコールタール系ピッチ30重量部を加え、約100℃で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体前駆体を得た。上記炭素成型体前駆体を1000℃以下で熱処理して、炭素成型体を得た。

【0057】この炭素成型体に200℃以下で溶解させたバインダーピッチを含浸させた後、1000℃以下で

熱処理を行うピッチ含浸／焼成工程行程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性ガス気流中において2700℃で熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉砕分級し、黒鉛粉末を作製した。

【0058】上記黒鉛粉末は、X線構造解析により(002)面の面間隔が0.337nmであり、(002)面のC軸の厚みが50.0nmであることが判明した。上記黒鉛粉末は、ピクノメーター法により真密度が2.23g/cm³であり、嵩密度が0.83g/cm³であることが判明した。上記黒鉛粉末は、ブルアウアー・エメット・テラー法(BET法)により比表面積が4.4m²/gであることが判明した。上記黒鉛粉末は、レーザー解析法により粒度分布の平均粒径が31.2μmであり、累積10%粒径が12.3μmであり、累積50%粒径が29.5μmであり、累積90%粒径が53.7μmであることが判明した。また、上記黒鉛粉末は、上記レーザー解析法により、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が7.1kgf/mm²であることが判明した。

【0059】以上のようにして作製した黒鉛粉末に、外径が0.2μmであり、比表面積が15m²/gであり、嵩密度が0.1g/cm³である繊維状炭素を1重量%混合させたものを負極材料として使用した。

【0060】上記負極材料を使用し、負極を作製した。上記負極材料を90重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量部とを混合した後、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にし、負極合剤スラリーとした。上記負極合剤スラリーを、負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極を作製した。

【0061】次に、正極を作製した。炭酸リチウムを0.5molと、炭酸コバルトを1molとを混合し、この混合物を空气中、温度900℃で5時間燃焼した。ここで燃焼して得られた燃焼物をX線構造回折で分析した結果、ピークがJCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のものとはほぼ一致していたため、上記燃焼物はLiCoO₂であると同定された。上記LiCoO₂を、レーザー回折法により得られた50%粒径の値が15μmになるまで粉砕し、LiCoO₂粉末を得た。

【0062】上記LiCoO₂粉末を95重量部と、炭酸リチウム粉末を5重量部とを混合し、そのうちの91重量部と、導電剤である鱗片状黒鉛を6重量部と、結着剤であるPVDFを3重量部とを混合した後、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にし、正極合剤スラリーとした。上記正極合剤スラリーを、正極集電体である厚さ20μmの帯状のアルミ箔の両面に均一に塗布し乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の正極を作製した。

【0063】次に、上記負極、セパレーター、上記正極、セパレーターの順に電極とセパレーターとを積層

し、これを多数巻回して巻回電極体とした。セパレーターとしては、厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムを使用した。上記巻回電極体の外径は、 18mm であった。

【0064】このようにして作製した巻回電極体を、ニッケルメッキを施した電池缶に収納した。そして、巻回電極体上下両面には絶縁体を配設し、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接した。また、ニッケル性負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0065】次に上記電池缶中に非水電解液を注入した。上記非水電解液の成分は、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との等容積混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0mol/l の割合で混合したものである。

【0066】次に、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全装置及びPTC素子及び電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0067】実施例2

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を2重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0068】実施例3

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を3重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0069】実施例4

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を4重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0070】実施例5

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を4.8重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0071】実施例6

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を0.05重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0072】実施例7

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を0.02重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0073】実施例8

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を0.01重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0074】実施例9

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を5重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0075】実施例10

負極材料に混合させる繊維状炭素の量を6重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0076】実施例11

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.1\mu\text{m}$ とし、比表面積を $18\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0077】実施例12

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.01\mu\text{m}$ とし、比表面積を $25\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0078】実施例13

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.008\mu\text{m}$ とし、比表面積を $50\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0079】実施例14

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $1\mu\text{m}$ とし、比表面積を $9\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0080】実施例15

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.007\mu\text{m}$ とし、比表面積を $70\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0081】実施例16

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.3\mu\text{m}$ とし、比表面積を $5\text{m}^2/\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0082】実施例17

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $20\mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度を $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0083】実施例18

負極材料に混合させる繊維状炭素の比表面積を $20\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度を $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0084】実施例19

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $30\mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度を $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0085】実施例20

負極材料に混合させる繊維状炭素の比表面積を $20\text{ m}^2/\text{g}$ とし、嵩密度を 0.5 g/cm^3 としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0086】実施例21

負極材料に混合させる繊維状炭素の外径を $0.09\text{ }\mu\text{m}$ とし、比表面積を $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度を 0.01 g/cm^3 としたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0087】比較例1

繊維状炭素を負極材料に混合させないこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0088】以上のように作製した電池について、まず充電を行った。上記充電の条件は、温度が 23°C であり、定電流が 0.5 A であり、最大電圧が 4.2 V であり、定電流定電圧であり、充電時間が4時間である。次に、 23°C において、定電流 0.5 A で終止電圧が 2.75 V になるまで放電を行い、上記電池の初期容量を調

べた。

【0089】次に、再び上記電池の充電を行った。この際の充電の条件は、温度が 23°C であり、定電流が 1.0 A であり、最大電圧が 4.2 V であり、定電流定電圧であり、充電時間が2.5時間である。

【0090】次に、低温における電池特性を調べた。まず、上記電池を -35°C で3時間放置した。その後、 -35°C において、周波数 1 KHz 、印可電圧 10 mV の条件で交流インピーダンスを測定し、電池内部抵抗を調べた。その後、 -35°C において、定電流 0.7 A で終止電圧が 2.75 V になるまで放電を行い、電池容量を調べた。

【0091】実施例1～21及び比較例1において作製した電池について、上述した方法で測定した初期容量、 -35°C での電池内部抵抗、 -35°C での電池容量の結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

| | 繊維状炭素の 含有量(重量%) | 繊維状炭素の 外径(μm) | 繊維状炭素の 比表面積(m^2/g) | 繊維状炭素の 嵩密度(g/cm^3) | 初期容量 (mAh) | -35°C での 電池容量(mAh) | -35°C での電池 内部抵抗($\text{m}\Omega$) |
|-------|--------------------|-------------------------------|---|----------------------------------|---------------|-------------------------------------|--|
| 実施例1 | 1.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1825 | 400 | 88 |
| 実施例2 | 2.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1822 | 481 | 70 |
| 実施例3 | 3.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1815 | 502 | 68 |
| 実施例4 | 4.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1805 | 405 | 72 |
| 実施例5 | 4.80 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1806 | 350 | 90 |
| 実施例6 | 0.05 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1825 | 332 | 105 |
| 実施例7 | 0.02 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1608 | 270 | 128 |
| 実施例8 | 0.01 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1824 | 62 | 140 |
| 実施例9 | 5.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1602 | 70 | 138 |
| 実施例10 | 9.00 | 0.200 | 15.0 | 0.100 | 1595 | 64 | 141 |
| 実施例11 | 1.00 | 0.100 | 18.0 | 0.100 | 1620 | 385 | 90 |
| 実施例12 | 1.00 | 0.010 | 25.0 | 0.100 | 1615 | 472 | 72 |
| 実施例13 | 1.00 | 0.008 | 50.0 | 0.100 | 1614 | 479 | 70 |
| 実施例14 | 1.00 | 1.000 | 9.0 | 0.100 | 1620 | 288 | 121 |
| 実施例15 | 1.00 | 0.007 | 70.0 | 0.100 | 1532 | 323 | 86 |
| 実施例16 | 1.00 | 0.300 | 5.0 | 0.100 | 1618 | 370 | 92 |
| 実施例17 | 1.00 | 20.000 | 0.5 | 1.600 | 1603 | 266 | 129 |
| 実施例18 | 1.00 | 0.200 | 20.0 | 0.005 | 1554 | 367 | 95 |
| 実施例19 | 1.00 | 30.000 | 0.2 | 1.800 | 1601 | 68 | 139 |
| 実施例20 | 1.00 | 0.200 | 20.0 | 0.500 | 1630 | 500 | 67 |
| 実施例21 | 1.00 | 0.090 | 20.0 | 0.010 | 1600 | 479 | 70 |
| 比較例1 | 0.00 | — | — | — | 1600 | 59 | 152 |

【0093】表1から、負極材料に繊維状炭素を混合しない比較例1より、負極材料に繊維状炭素を混合した実施例1～実施例21では、いずれも -35°C での内部抵抗の値が小さくなっており、電池容量の値が大きくなっている。これは、負極粒子間に繊維状炭素が入ることで電解液の保液性が大きくなり、低温環境時でもスムーズにリチウムイオンのドーブ及び脱ドーブが行われることが影響しているためと考えられる。

【0094】しかしながら、実施例8からわかるように、負極材料中における繊維状炭素の含有量が 0.01 重量%の場合は、 -35°C における内部抵抗の値を大きくし、電池容量の値を小さくする効果が十分に得られない。また、実施例9及び実施例10からわかるように、負極材料中における繊維状炭素の含有量が 5 重量%以上の場合は、却って -35°C における内部抵抗の値は大きくなってしまい、電池容量の値は小さくなってしまふ。

よって、負極材料中における繊維状炭素の含有量の範囲は、好ましくは 0.02 重量%以上 5 重量%未満である。また、実施例1～実施例7との比較からわかるように、より好ましい範囲は 0.05 重量%以上 4 重量%以下である。

【0095】また、実施例19からわかるように、負極材料に含まれる繊維状炭素の外径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の場合、 -35°C における内部抵抗の値を大きくし、電池容量の値を小さくする効果が十分に得られない。実施例1、実施例11～実施例14、実施例16～実施例17、実施例21との比較からわかるように、負極材料中における繊維状炭素の外径の範囲は、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0096】更に、実施例15からわかるように、負極材料に含まれる繊維状炭素の比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ になると、 -35°C における内部抵抗及び電池容量の値は

実施例 1 と変わらないものの、初期容量の値は、比較例 1 よりも低くなる。実施例 1、実施例 11～実施例 14、実施例 16～実施例 17、実施例 20～実施例 21 との比較からわかるように、負極材料中における繊維状炭素の比表面積の範囲は、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、実施例 19 からわかるように、比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の際は、電池の初期容量の値は変わらないものの、 -35°C における内部抵抗の値を大きくし、電池容量の値を小さくする効果が十分に得られない。このことからわかるように、負極材料中における繊維状炭素の比表面積の範囲は、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0097】また、実施例 18 から分かるように、負極材料中における繊維状炭素の嵩密度が 0.005 g/cm^3 になると、 -35°C における内部抵抗及び電池容量の値は改善されたが、電池の初期容量の値は、比較例 1 よりも低くなる。実施例 1、実施例 17、実施例 20～実施例 21 との比較からわかるように、負極材料中における繊維状炭素の嵩密度の範囲は、好ましくは 0.01 g/cm^3 以上である。また、実施例 19 から分かるように、負極材料に含まれる繊維状炭素の嵩密度が 1.8

g/cm^3 になると、電池の初期容量の値は変わらないものの、 -35°C における内部抵抗の値を大きくし、電池容量の値を小さくする効果が十分に得られない。このことからわかるように、負極材料中における繊維状炭素の嵩密度の範囲は、より好ましくは 0.01 g/cm^3 以上 1.8 g/cm^3 以下である。

【0098】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質電池は、負極中に繊維状炭素を含有しているので、低温時における内部抵抗の値が低くなり、電池抵抗の値が上がる。そのため、低温時にも十分使用可能なものとなる。

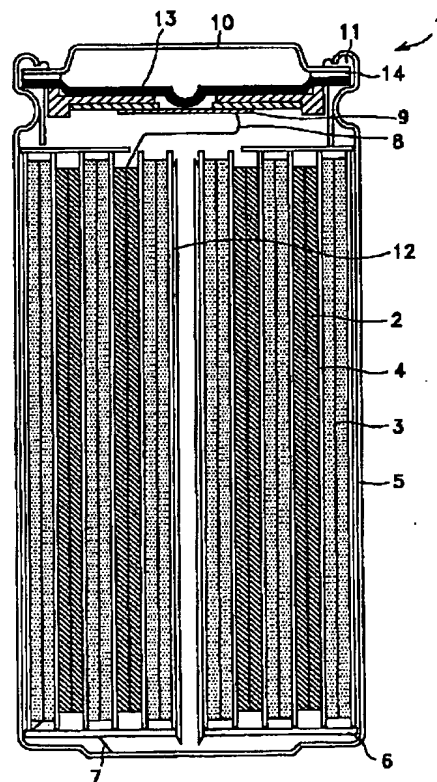
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、2 正極、3 負極、4 セパレーター、5 電池缶、6 絶縁版、7 負極リード、8 正極リード、9 電流遮断用薄板、10 電池蓋、11 絶縁封口ガスケット、12 センターピン、13 安全弁装置、14 PTC 素子

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地

1 ソニーエナジーテック内

F ターム(参考) 5H014 AA02 EE01 EE05 EE07 EE10

HH01 HH06 HH08

5H029 AJ02 AK02 AK03 AK05 AL02

AL06 AL07 AL08 AL12 AL16

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

BJ02 BJ14 DJ08 DJ15 EJ04

HJ05 HJ07 HJ08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.